酶促挤压对藜麦理化性质的影响

范金旭， 王 静， 薛 玉， 周中凯*
（天津科技大学 食品科学与工程学院，天津 300457）

摘要： 为探究耐高温 α-淀粉酶在藜麦挤压过程中对其理化性质、酚类物质和抗氧化能力的影响，作者采用了 5 种不同质量分数的酶溶液对藜麦进行挤压处理。结果表明，相比于传统挤压处理的样品，经酶促挤压处理的样品中水溶性指数上升、吸水性指数下降、峰值黏度下降、粒径减小；同时酶促挤压可显著提高样品中的总酚、黄酮质量分数以及抗氧化活性。作者用高效液相色谱法研究了样品处理前后酚酸的变化，结果表明高温 α-淀粉酶可显著提高样品中芦丁、咖啡酸、没食子酸的质量分数。综上所述，耐高温 α-淀粉酶的加入改善了传统挤压对藜麦理化特性及酚类物质的影响，该研究结果为藜麦深加工提供了参考。

关键词： 藜麦；酶促挤压；抗氧化；酚酸
中图分类号：TS 210.1 **文章编号：**1673-1689(2024)02-0089-08 **DOI：**10.12441/spyswjs.20220310001

Effect of Enzymatic Extrusion on Physical and Chemical Properties of Quinoa

FAN Jinxu, *WANG Jing*, *XUE Yu*, *ZHOU Zhongkai**
(College of Food Engineering and Biotechnology, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457,China)

Abstract: In this study, 5 different concentrations of thermostable α-amylase were applied to quinoa to investigate the effect of physicochemical properties, phenolic compounds and antioxidant capacities during extrusion. The results showed that the water solubility increased, the water absorption and viscosity decreased and the particle size decreased after thermostable α-amylase-extrusion coupling treatment compared with the traditional extrusion. Moreover, the mass concentration of phenolic acid, flavone and the antioxidant activity were significantly increased with the addition of thermostable α-amylase. The thermostable α-amylase significantly increased the mass concentration of rutin, caffeic acid, and gallic acid by exploring the change of phenolic compounds during extruding by HPLC. In conclusion, the addition of thermostable α-amylase can significantly improve the physicochemical properties and phenolics compared with the traditional extrusion, and this study provides data to support the deep-processing of quinoa.

Keywords: quinoa, enzymatic extrusion, antioxidant, phenolic acid

收稿日期： 2022-03-10 **修回日期：** 2022-05-17
基金项目： 天津市“一带一路”科技创新工程项目(18PTZWHZ00080)。
* **通信作者：** 周中凯(1964—)，男，博士，教授，博士研究生导师，主要从事食品科学与营养学研究。E-mail：zkzhou@tust.edu.cn

藜麦(*Chenopodium quinoa*)原产于南美洲安第斯山脉地区,在当地有 7 000 余年的种植历史,是印第安土著的传统食物[1-2]。与其他谷物相比,藜麦氨基酸组成丰富,联合国粮食及农业组织(FAO)推荐藜麦为可以满足人体全部基本物质的完美营养食物[3]。藜麦不含麸质,升糖指数较低(GI 为 35 左右),老人、小孩及高血糖、高血脂人群均可食用[4-6]。

藜麦的外壳中存在一种被称为皂苷的糖苷化合物,皂苷味苦,食用前需要除去[7]。传统的皂苷去除方法是把藜麦浸泡在自来水中互相搓洗,但是这种方法耗水量大[8]。而挤压膨化作为一种熟化的处理方式,可以有效降低藜麦中的皂苷[9],但也会对其中的酚类等生物活性物质造成破坏,会在挤压膨化过程中由于高温、高压和高剪切力的作用发生分解、脱羧以至于受到破坏,某些酚类物质和单宁类物质也会发生聚合,导致相应的抗氧化能力下降。Zeng 等优化了挤压过程中的变量[10],如温度、螺杆转速、水分质量分数,目的是使挤压产品获得理想的口感和物理化学特性。耐高温 α-淀粉酶是一类催化 α-1,4 糖苷键水解的淀粉水解酶,是现已广泛应用于食品工程的酶。1980 年以来就有研究人员将耐高温 α-淀粉酶应用于挤压膨化处理,目的是当挤压机作为生物反应器时获得更好的淀粉液化效果。2004 年 Van 等通过在挤压过程中添加耐高温 α-淀粉酶,发现加酶挤出样品的流变学特性会因为酶的作用而发生变化[11]。Xu 等发现在糙米以及大米挤压过程中添加耐高温 α-淀粉酶对总酚起到保护作用[12]。

由于藜麦在我国种植时间不长,并且其中的皂苷会对口感产生不利的影响,导致国内对藜麦产品精深加工较少。作者探讨了添加耐高温 α-淀粉酶对挤压膨化产物的理化性质以及酚类物质的影响,在挤压膨化的过程中保护了藜麦中的活性物质。而耐高温 α-淀粉酶与挤压工艺耦合处理也是微生物发酵的一种很好的前处理方法,为后续藜麦的微生物发酵产品提供了途径。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

红色藜麦:安第优谷(厦门)商贸有限公司;高温 α-淀粉酶:诺维信(中国)投资有限公司;无水甲醇、福林酚、没食子酸(GAE)等:上海源叶生物科技有限公司;碳酸钠、盐酸、醋酸钠等:均为分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司。

1.2 仪器与设备

SLG30-IV 双螺杆试验机:山东赛百诺机械有限公司;FW100 高速磨粉机:天津泰斯特仪器有限公司;US1510 扫描电子显微镜:捷克泰思肯仪器公司;Bettersize 2600 激光粒径分析仪:丹东百特仪器公司;IS50 傅里叶红外光谱仪:赛默飞世尔科技公司;TechMaster2 快速黏度分析仪:瑞典 Perten 仪器公司;Epoch2 酶标仪:美国 Thermo 公司;1260 Infinity Ⅱ 高效液相色谱仪、色谱柱 HP-INNOWAX (60 m×0.25 mm×0.25 um):美国安捷伦科技有限公司。

1.3 实验方法

1.3.1 样品制备 利用高速磨粉机将藜麦进行破碎并过 40 目筛得到藜麦粉。用双螺杆挤压膨化机对藜麦粉进行处理,挤压参数参照张婷等的方法[13]并略作修改,Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ区挤压温度分别为 70、90、110、140 ℃;调节水分至质量分数 20%;螺杆转速为 25 Hz。膨化后的藜麦用高速磨粉机进行破碎,过 60 目筛得到挤压膨化的藜麦粉。酶添加量参照 Xu 等的方法[12]并略作修改,添加质量分数为 0、0.05%、0.10%、0.30%、1.00%。其中未处理样品记为 RAW、传统挤压样品记为 TE、酶联挤压处理样品根据酶浓度记为 EE-0.5、EE-1、EE-3、EE-10。

1.3.2 挤压对吸水性、水溶性指数的影响 参照冯飞等的方法并稍作修改[14],称取 1 g 样品(W_0)至恒重的离心管(W_1)中,加入 10 mL 蒸馏水,搅拌至样品完全分散,置于 30 ℃水浴保温 30 min,每 10 min 振荡一次。保温结束后以 3 000 r/min 转速离心 15 min,将上清液倒入恒重的平面皿(W_2)中,烘干称质量(W_3),将离心管和下层沉淀称质量(W_4)。计算公式如下:

$$I_A=(W_4-W_1)/W_0\times100\% \quad (1)$$

$$I_S=(W_3-W_2)/W_0\times100\% \quad (2)$$

式中:I_A 为吸水性指数,%;I_S 为水溶性指数,%;W_0 为样品质量,g;W_1 为离心管质量,g;W_2 为平面皿质量,g;W_3 为烘干后平面皿质量,g;W_4 为离心管和下层沉淀质量,g。

1.3.3 挤压对微观结构影响 参照肖悦等的方法并稍作修改[15],采用扫描电子显微镜(SU1510)观察藜麦样品的微观结构。将样品进行喷金处理,之后在40 kV 下进行观察。

1.3.4 挤压对粒径的影响 参照 Liu 等的方法并稍作修改[16],使用激光粒径分析仪(Bettersize 2600)测定,将样品分散在搅拌池中,设定循环泵转速为 1 600 r/min,遮光范围 10%~15%,检测结果由仪器专用软件对结果进行分析。

1.3.5 傅里叶红外光谱分析 参照 Blan 等的方法并略作修改[17],使用傅里叶红外光谱仪(IS50)进行测定,将 1 mg 样品与 150 mg KBr 于研钵中研磨,充分研磨后置于红外光谱仪,扫描范围为 4 000 cm^{-1}~500 cm^{-1},共扫描 32 次,分辨率为 4 cm^{-1}。

1.3.6 快速黏度分析 参照郑排云的方法并稍作修改[18],将 3 g 样品与 25 mL 蒸馏水在铝制罐中混合,待样品完全分散后使用快速黏度分析仪进行测定。仪器按照如下程序运行,50 ℃保持 1 min,以恒速上升到 95 ℃(3.8 min),保持 2.5 min,再以恒速下降到 50 ℃(3.8 min),保持 1.4 min。搅拌器在起始 10 s 内转速为 960 r/min,之后保持在 160 r/min。

1.3.7 挤压对总酚、总黄酮质量分数以及抗氧化能力的影响 酚类提取:参照 Yu 等的方法并略作修改[19],将 0.2 g 样品放置于 10 mL 离心管中,加入 5 mL 甲醇,在 50 ℃下超声提取 90 min,将混合物在 4 ℃以 10 000 r/min 离心 10 min,收集上清液作为游离酚提取液。向残留物中加入 5 mL 的 4 mol/L NaOH 溶液,30 ℃在 220 r/min 摇床中水解 4 h,将混合物在 4 ℃以 10 000 r/min 离心 10 min,收集上清液于 50 mL 离心管中,用 6 mol/L HCl 溶液将上清液的 pH 调至 1.5~2.0,并用 10 mL 乙酸乙酯萃取结合的酚类化合物,萃取 3 次。将萃取液在 35 ℃下旋转蒸发干燥后,向烧瓶中加入 5 mL 甲醇,超声处理以溶解提取物,所得提取物为结合酚,与先前提取的游离酚混合后作为总酚提取物在-20 ℃储存备用。

总酚质量分数的测定:参照李静等的方法并略作修改[20],取 200 μL 酚类提取液加入 200 μL 的 0.25 mol/L 福林酚试剂,避光反应 3 min,加 400 μL 质量分数 15%Na_2CO_3 溶液进行中和反应,25 ℃保温 30 min,在 760 nm 处测定吸光度,并以没食子酸(GAE)制作标准曲线:y=12.949x+0.267 1(R^2=0.993)。样品以每克干质量样品中没食子酸的质量分数表示。

总黄酮质量分数的测定:参照高秀印等并略作修改[21],取 200 μL 酚类提取液加入 100 μL 的5 g/dL $NaNO_2$ 溶液。反应 6 min 后加 100 μL 质量分数10% $Al(NO_3)_3$ 溶液。静置 6 min,加 800 μL 质量分数 4% NaOH 溶液,继续静置 15 min,在 510 nm 处测定吸光度,并以芦丁(CE)制作标准曲线:y=0.872 5x+0.052 8(R^2=0.998)。样品以芦丁质量分数计(mg/g)。

ABTS 自由基清除能力的测定:参照 Ti 等的方法并略作修改[22],将 7 mmol/L ABTS 溶液与2.45 mmol/L $K_2S_2O_2$ 溶液以体积比 1:1 混合,反应 12~16 h,制成 $ABTS^+$储备液。使用前,用甲醇稀释 25 倍,使其在 734 nm 处的吸光度为 0.70±0.02。将 200 μL 酚类提取物与 3 mL $ABTS^+$储备液混合 6 min,在 734 nm 处测定其吸光度,并以水溶性维生素 E 制作标准曲线,标准曲线为:y=-0.95x+0.678(R^2=0.998)。结果以水溶性维生素 E 质量摩尔浓度表示(μmol/kg)。

铁氰化钾法(FRAP)总还原能力的测定:参照 Xu 等的方法并略作修改[12],将 300 mmol/L 乙酸钠缓冲液(pH 3.6)、10 mmol/L TPTZ 溶液和 20 mmol/L $FeCl_3$ 溶液以体积比 10:1:1 混合配制 FRAP 工作液。取 10 μL 酚类提取液,加入 1 mL 预热过的 FRAP 工作液,37 ℃反应 5 min,在 593 nm 处测定吸光度。并以水溶性维生素 E 制作标准曲线,标准曲线如下:y=0.253 1x+0.102 6(R^2=0.999)。结果以水溶性维生素 E 质量摩尔浓度表示(μmol/kg)。

DPPH 自由基清除能力测定:参照 Yu 等的方法并略作修改[23],将 0.25 mL 酚类提取物加入 3.75 mL 甲醇中,然后加入 1 mL 的 0.2 mmol/L DPPH·至甲醇溶液中,避光反应 30 min,在 517 nm 处测定其吸光度,并以水溶性维生素 E 制作标准曲线,标准曲线为:y=-0.460 8x+0.635 4(R^2=0.998)。结果以水溶性维生素 E 质量摩尔浓度表示(μmol/kg)。

1.3.8 挤压对酚酸含量的影响 总酚的提取参考 Ge 等的方法[24]并略作改动,将 10 g 样品用甲醇超声提取 90 min 后离心取上清液,重复提取 3 次,将提取液在 45 ℃旋转蒸发干燥后,用水溶出并真空冷冻干燥得到酚类提取物。将酚类提取物溶于色谱级甲醇并过 0.22 μm 微孔膜。

HPLC 测定酚类化合物参考 Cai 等的方法并略作改动,采用 Apollo C_{18} 色谱柱(4.6 mm×250 mm×5 μm),流动相 A 为体积分数 1%冰乙酸,流动相B为色谱级无水甲醇[25],洗脱程序:体积分数 90% A 和 10% B(0 min)、65% A 和 35% B(30 min)、50% A 和 50% B(55 min)、40% A 和 60% B(60 min)、

90% A 和10% B(65 min)、90% A 和 10% B(70 min),进样量为10 μL,流量为 0.6 mL/min,柱温为 30 ℃,检测波长为 280 nm。

1.4 数据处理

采用 Origin 2018 以及 SPSS 22 对实验数据进行处理及统计分析,显著性差异水平为 $P<0.05$,所有实验均重复 3 次。

2 结果与分析

2.1 挤压对吸水性、水溶性指数的影响

吸水性指数(I_A)和水溶性指数(I_S)可以描述挤压产品的分子损伤程度,是微生物发酵的关键[26]。由表 1 可以发现,样品的 I_A,经传统挤压后由 2.02 上升至 4.84,经加酶挤压后随酶浓度的增加从 4.52 下降至 3.19。样品的 I_S,经传统挤压后由 0.13 下降至 0.08,经加酶挤压后随酶浓度的增加从 0.11 上升至 0.29。挤出物的 I_A 反映了淀粉的持水能力,TE 的 I_A 最高,这可能是由于淀粉在挤压过程的高温、高压和高剪切力下,降解为大量亲水基团的糊精分子。随着酶浓度的增加,EE 的 I_A 降低。证明酶促进了淀粉的水解,产生了更多的可溶性小分子物质。TE 的 I_S 降低约一半,而随着酶浓度增加,EE 的 I_S 从 0.11 逐渐升高到 0.29。EE 的 I_S 上升主要是因为样品大分子物质降解为大量可溶性小分子物质。并且这种 I_S 升高的现象会影响挤出物的抗氧化性能,因为样品中一些美拉德产物(MRP)是由氨基酸与酶解产生的还原糖作用生成的,而这些水溶性 MRP 具有抗氧化性[27]。

表 1 藜麦样品吸水性和水溶性指数

Table 1 Water-absorption and water-soluble index of quinoa samples

样品	I_A/%	I_S/%
RAW	2.02±0.12^{d}	0.13±0.01^{c}
TE	4.84±0.70^{a}	0.08±0.01^{d}
EE-0.5	4.52±0.14^{ab}	0.11±0.03^{cd}
EE-1	4.30±0.13^{ab}	0.12±0.03^{cd}
EE-3	3.94±0.25^{b}	0.23±0.03^{b}
EE-10	3.19±0.09^{c}	0.29±0.03^{a}

注:同列数据中不同字母表示显著差异($P<0.05$)。

2.2 挤压对微观结构的影响

藜麦淀粉颗粒相较于其他来源的淀粉颗粒较小,当放大倍数为 500 倍时,由图 1(a)可看出藜麦淀粉呈球形和椭圆形的团聚体,与文献报道一致[28]。当放大倍数达到 3 000 倍后由图可以清楚观察到淀粉颗粒表面,可观察到 RAW 样品边缘光滑具有完整的结构。而挤压处理后当放大倍数为 500 倍时,由图 1(b)~(f)可以看出,淀粉颗粒以相对较大的颗粒结合在一起,放大 3 000 倍后,由图 1(h)可以看出 TE 样品表面有裂痕,EE 样品形状与 TE 相似。挤压过程中样品的不同物质发生聚集,导致挤压处理后样品颗粒变大,由图 1(i)~(l)可以看出挤压过程中在酶解作用下,淀粉发生水解导致颗粒表面有大量孔洞[26],结构和形态发生了很大的改变,变得更为松散。

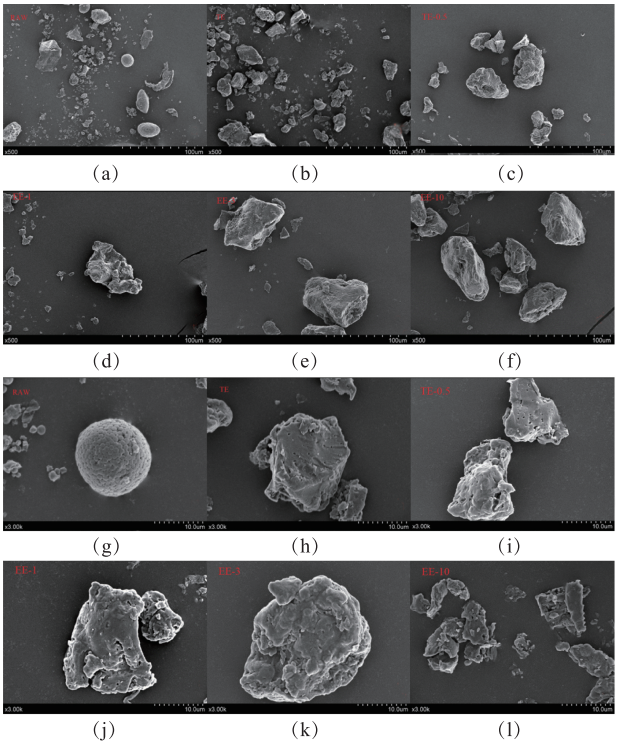


图 1 藜麦样品的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscopy of quinoa samples

2.3 挤压对粒径的影响

由表 2 可以发现,挤压样品其 D_{10}、D_{50}、D_{90}、$D_{[4,3]}$ 都明显高于 RAW 样品。RAW 样品有 2 个峰,其中第一个峰主要对应于单个淀粉颗粒的存在,第二个峰主要对应淀粉、蛋白质等物质组成的聚集颗粒的存在。而挤压处理后的样品都只有一个峰,这是因为样品经挤压处理其蛋白质、淀粉等物质发生粘连。虽然淀粉被酶水解成小分子,但是在挤压过程中还是发生了粘连,所以 EE 样品的 $D_{[4,3]}$、D_{10}、D_{50}、D_{90} 依然明显高于 RAW,与电镜观察得到的结论一致。

表 2　藜麦样品粒径

Table 2　Particle size of quinoa samples

单位：μm

指标	RAW	TE	EE-0.5	EE-1	EE-3	EE-10
D_{10}	0.94±0.00^{f}	66.00±0.30^{a}	53.66±0.59^{d}	58.76±0.14^{c}	60.16±0.64^{b}	38.36±0.10^{e}
D_{50}	25.90±0.78^{d}	226.73±1.72^{a}	190.17±3.18^{b}	193.90±0.27^{b}	195.63±1.56^{b}	144.77±0.70^{c}
D_{90}	228.53±4.36^{c}	377.73±1.74^{a}	355.07±2.10^{c}	358.73±1.10^{bc}	360.00±1.84^{b}	273.77±0.15^{d}
$D_{[4,3]}$	74.99±1.60^{e}	225.10±1.23^{a}	198.27±2.11^{c}	202.97±0.47^{b}	204.63±1.46^{b}	150.57±0.31^{d}

注：同列数据中不同字母表示显著差异（P<0.05）；D_{10}、D_{50}、D_{90} 分别代表 10%、50%、90%的颗粒尺寸在各条件下测得的尺寸值；$D_{[4,3]}$代表体积平均径。

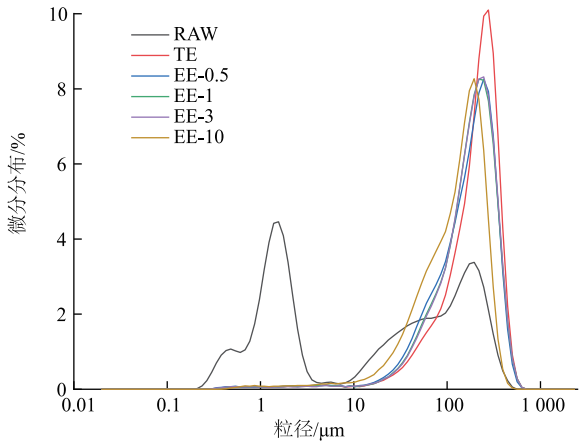


图 2　藜麦样品的粒径分布图

Fig. 2　Particle size distribution of quinoa samples

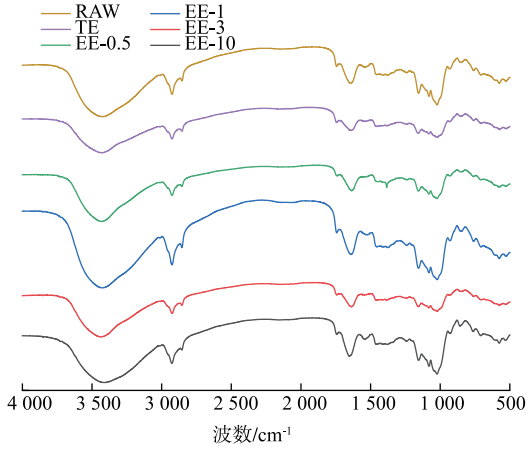


图 3　藜麦样品的傅里叶红外光谱图

Fig. 3　Fourier infrared spectrum of quinoa samples

2.4　傅里叶红外光谱分析

FTIR 对短程分子水平上的结构变化很敏感，不同酶添加量的 FTIR 光谱如图 3 所示。RAW 的红外光谱图在 3 432 cm^{-1} 处观察到单一强吸收峰，对应淀粉分子中 O—H 的伸缩振动。分别在 2 926 cm^{-1} 和 2 855 cm^{-1} 附近观察到不对称的—CH 伸缩和对称的–CH 伸缩。此外，羰基和 H—O—H 伸缩分别在 1 743 cm^{-1} 和 1 654 cm^{-1} 附近清晰可见[27]。然而 TE 和 EE 的 FTIR 光谱图与 RAW 基本相同。

FTIR 光谱已被用于在分子水平上探索淀粉结构的短程有序性。1 022 cm^{-1} 和 1 045 cm^{-1} 的吸收带分别与非结晶区和结晶区相关，所以可以用 $A_{1\,045}$/$A_{1\,022}$ 来表示淀粉的短程有序程度[26]。RAW 样品的比值最高，但经传统挤压后其比值下降，由 0.85 下降到 0.77。这说明挤压处理使得淀粉发生糊化，结构受到破坏，淀粉短程有序性下降。而挤压过程中酶的加入使得比值再次明显下降，说明酶的加入使得淀粉发生水解，其结构发生更加剧烈的变化，与电镜观察得到的结论一致。

2.5　快速黏度分析

RVA 可以模拟样品的蒸煮过程，是一种重要的分析样品糊化特性的方法。不同处理样品 RVA 黏度曲线见图 4。样品经热处理后的黏度均显著降低。经 TE 处理后的样品峰值黏度由 822 降低至288，经 EE 处理后的样品峰值黏度随酶质量分数的提高逐步降低至 32。经 TE 处理的样品最终黏度由 551 降低至 331，经 EE 处理的样品最终黏度随酶质量分数的逐步提高降低至 10。样品经 TE 处理后黏度不仅下降，峰也发生前移，同时糊化温度降低，这是因为挤压处理过程中淀粉发生糊化，淀粉颗粒遭到破坏，一部分直链淀粉暴露，淀粉吸水膨胀能力减弱，进而使得黏度下降。一部分大分子聚合物被分解成小分子物质，导致其吸水膨胀能力下降，也会导致黏度下降。最终由于在挤压处理过程中淀粉结构发生变化进而导致黏度降低[29]。EE 处理后黏度进一步下降，峰继续发生前移，糊化温度下降，这是因为高效的酶解作用加剧了淀粉的崩解，产生更多的小分子糊精[26]。最终黏度的下降也说明酶解使得淀粉结构被破坏，与电镜观察到的结论一致。

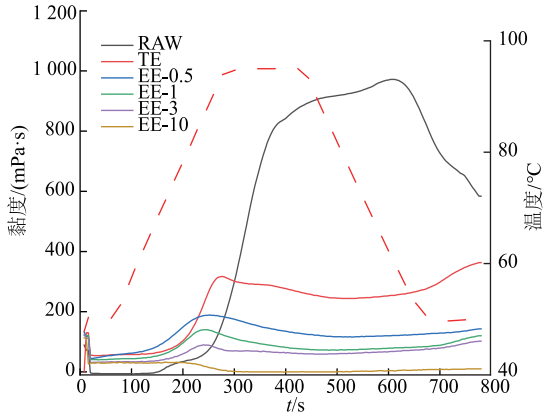


图 4　快速黏度分析曲线变化图

Fig. 4　Rapid viscosity analysis curve

2.6　挤压对总酚、总黄酮质量分数及抗氧化能力的影响

样品总酚、黄酮质量分数以及抗氧化能力(DPPH、ABTS、FRAP)的变化趋势与 Xu 等的研究结果相似[12]。由表 3 可以看出,样品经 TE 处理后多酚和黄酮质量分数分别由 0.46%和 1.58%降低至 0.31%和 1.07%;经 EE 处理的样品多酚以及黄酮质量分数随酶浓度的升高而升高,至 0.44%和 1.45%,相较 TE 处理的样品多酚以及黄酮质量分数更高。由于挤压是一个持续高温高压的状态,虽然可以通过打破细胞壁的基质和多酚复合物中的共价键来提高酚类物质的可及性,但是一些不稳定的酚类化合物会发生脱羧反应并且分解,其他的一些生物活性物质也会被破坏,所以样品的多酚以及黄酮质量分数有所下降[12]。而 EE 处理样品的多酚以及黄酮质量分数随酶浓度的提高而提高。这是由于酶高效水解实现了淀粉的快速糊化与液化,使得原本恶劣的挤压环境得到改善,减小了机械冲击和剪切力,因此酚类物质得到了保护[17]。

采用 DPPH、ABTS 和 FRAP 法测定样品的抗氧化性,由表 3 可以看出,TE 处理的样品比 RAW 处理的样品其抗氧化能力要低,这与其他膨化谷物得到的结果一致[12]。这是由于恶劣的挤压环境不仅使酚类物质受到损伤,还使得一些活性物质失活导致其抗氧化能力下降。而相较于传统挤压,挤压过程中酶的加入,不仅保护了酚类物质,而且还保护了其他活性物质免受机械能冲击[17]。而 EE 处理的样品的抗氧化能力随酶浓度的升高而提高,最终超过 RAW 的值,这可能是由于挤压过程中氨基和部分还原糖会发生反应产生一些 MRP,而其中一些水溶性 MRP 具有抗氧化性导致的[12]。

表 3　总酚、总黄酮及抗氧化能力

Table 3　Total phenols,total flavonoids contentand antioxidant activity

样品	多酚质量分数/%	黄酮质量分数/%	DPPH·清除能力/(μmol/kg)	ABTS·清除能力/(μmol/kg)	FRAP·总还原能力/(μmol/kg)
RAW	0.46±0.01^{a}	1.58±0.06^{a}	54.2±0.3^{c}	12.2±0.2^{b}	34.1±0.3^{b}
TE	0.31±0.01^{e}	1.07±0.01^{e}	48.6±0.5^{e}	8.10±0.4^{d}	28.1±1.7^{c}
EE-0.5	0.37±0.01^{d}	1.16±0.04^{d}	50.0±0.2^{d}	10.9±0.4^{c}	29.9±1.3^{c}
EE-1	0.39±0.00^{c}	1.31±0.02^{c}	55.4±0.0^{b}	17.7±0.3^{a}	35.1±0.7^{ab}
EE-3	0.42±0.01^{b}	1.35±0.03^{c}	56.7±0.1^{a}	18.0±0.2^{a}	36.2±0.3^{ab}
EE-10	0.44±0.01^{b}	1.45±0.00^{b}	56.4±0.3^{a}	18.2±0.1^{a}	36.9±2.2^{a}

注:同列数据中不同字母表示显著差异(P<0.05)。

2.7　挤压对酚酸质量分数影响

由表 4 可知,样品中的 8 种酚酸类物质呈现的变化趋势与总酚和黄酮质量分数测定的结果一致。对比不同的加工方式,TE 样品的酚酸质量分数最低,相较 TE 处理,EE 处理样品的酚酸质量分数有所提高,在酶质量分数 0.3%时,EE 处理使得阿魏酸、芦丁以及没食子酸的保留量分别是 TE 的 200.8%、128.7%和 443.7%。虽然挤压过程中对结构的改变可能会使结合的酚酸随着细胞壁的破坏从细胞内释放出来,转化为游离形式,提高酚类物质的萃取性,但是 TE 样品的酚酸质量分数依旧会下降。这说明传统挤压环境不利于酚酸的保留,不稳定的酚类化合物在挤压过程中会发生脱羧反应,而在挤压过程中酶的加入使得酚类物质得到了保护。这是因为酶的高效水解性,液化了挤压环境,但是挤压还是会使得除没食子酸和咖啡酸之外其他酚酸的质量分数下降,这点与总酚测定的结果相同,而 EE 样品中没食子酸、咖啡酸质量分数高于未处

表 4　藜麦样品中酚酸质量分数

Table 4　Phenolic acid mass concentration in quinoa samples

酚酸种类	质量分数/(mg/kg)					
	RAW	TE	EE-0. 5	EE-1	EE-3	EE-10
阿魏酸	132.0±3.2^{a}	26.2±0.5^{d}	55.6±2.5^{b}	29.8±0.4^{c}	52.6±0.5^{b}	55.0±1.8^{b}
芦丁	553.4±2.2^{a}	107.0±1.7^{f}	206.9±1.8^{b}	172.5±2.8^{c}	137.7±1.8^{e}	161.5±1.2^{d}
没食子酸	163.8±3.4^{e}	49.4±0.7^{f}	186.9±1.1^{d}	305.5±5.0^{b}	219.2±1.1^{c}	430.8±0.8^{a}
对羟基苯甲酸	19.8±0.8^{a}	5.6±0.4^{d}	9.4±0.5^{c}	11.4±0.5^{b}	10.9±0.8^{b}	11.3±0.3^{b}
香草酸	3.6±0.2^{a}	1.9±0.1^{e}	2.4±0.2^{d}	2.8±0.1^{c}	1.9±0.1^{e}	3.2±0.3^{b}
咖啡酸	15.0±0.6^{c}	8.9±0.4^{d}	21.3±0.7^{a}	20.6±0.3^{a}	15.8±4.8^{c}	16.8±0.6^{b}
表儿茶素	0.3±0.1^{a}	0.1±0.0^{c}	0.1±0.0^{b}	0.1±0.0^{b}	0.1±0.0^{bc}	0.1±0.0^{bc}
儿茶素	0.3±0.0^{a}	0.1±0.0^{c}	0.2±0.0^{b}	0.2±0.0^{b}	0.1±0.0^{c}	0.1±0.0^{c}

注：同列数据中不同字母表示显著差异（P<0.05）。

理样品。这是因为在酶的作用下酚-葡萄糖苷（共轭酚）中可能释放出酚酸[10]，会导致酚酸质量分数上升。

3　结　语

通过对藜麦不同处理组理化性质的测定分析，发现传统挤压会使藜麦中淀粉发生糊化和降解，结构发生破坏，导致其水溶性指数下降、吸水性指数上升、黏度下降、粒径变大、抗氧化性减弱，而酶促挤压处理的样品相较传统挤压处理的样品水溶性指数上升、吸水性指数下降、黏度下降、粒径变小、抗氧化性提高。作者通过对其酚酸质量分数的测定发现，藜麦经传统挤压工艺后酚酸质量分数明显下降，而加酶挤压之后，由于酶的高效水解性能，其样品中淀粉实现了快速液化，从而改善了恶劣的挤压环境，使得酶促挤压中酚酸得到保护，质量分数有所提高。

参考文献：

[1] KOZIOL M. Chemical composition and nutritional evaluation of quinoa （*Chenopodium quinoa* Willd. ）[J]. **Journal of Food Composition and Analysis**，1992，5：35-68.

[2] 申瑞玲，张文杰，董吉林，等. 藜麦的营养成分、健康促进作用及其在食品工业中的应用[J]. 中国粮油学报，2016，31（9）：150-155.
SHEN R L，ZHANG W J，DONG J L，et al. Nutritional components，health-promoting effects of quinoa （*Chenopodium quinoa*） and its application in the food industry[J]. **Journal of the Chinese Cereals and Oils Association**，2016，31（9）：150-155.（in Chinese）

[3] 李敏，张倩芳，栗红瑜，等. 加工方式对藜麦化学成分及风味的影响[J]. 农产品加工，2021（17）：43-45.
LI M，ZHANG Q F，LI H Y，et al. Effects of processing methods on chemical constituents and flavor of quinoa [J]. **Farm Products Processing**，2021（17）：43-45.（in Chinese）

[4] 梁霞，周柏玲，王海平，等. 低升糖藜麦八宝粥的配比优化及其人体 GI 值测定[J]. 现代食品科技，2021，37（7）：162-168.
LIANG X，ZHOU B L，WANG H P，et al. Optimization of the ratio of low-glycemic quinoa eight-treasure porridge and determination of GI value in human body[J]. **Modern Food Science and Technology**，2021，37（7）：162-168.（in Chinese）

[5] NAVRUZ-VARLI S，SANLIER N. Nutritional and health benefits of quinoa（*Chenopodium quinoa* Willd. ）[J]. **Journal of Cereal Science**，2016，69：371-376.

[6] 何兴芬，杨富民，张明霞，等. 藜麦南瓜复合粉配方的优化[J]. 现代食品科技，2019，35（4）：209-216.
HE X F，YANG F M，ZHANG M X，et al. Optimization of quinoa and pumpkin compound powder formula[J]. **Modern Food Science and Technology**，2019，35（4）：209-216.（in Chinese）

[7] NICKEL J，SPANIER L P，BOTELHO F T，et al. Effect of different types of processing on the total phenolic compound content，antioxidant capacity，and saponin content of *Chenopodium quinoa* Willd grains[J]. **Food Chemistry**，2016，209：139-143.

[8] RIDOUT C L，PRICE K R，DUPONT M S，et al. Quinoa saponins—analysis and preliminary investigations into the effects of reduction by processing[J]. **Journal of the Science of Food and Agriculture**，1991，54（2）：165-176.

[9] 周洋,李璐,吕莹. 烘烤、蒸汽热处理和挤压膨化对藜麦风味和苦味的影响[J]. 食品科学,2020,41(20):263-269.
ZHOU Y,LI L,LYU Y. Effects of roasting,steaming and extrusion on the flavor and bitterness of quinoa[J]. **Food Science**,2020,41(20):263-269. (in Chinese)
[10] ZENG Z C,LUO S J,LIU C M,et al. Phenolic retention of brown rice after extrusion with mesophilic α-amylase[J]. **Food Bioscience**,2018,21:8-13.
[11] VAN DER VEEN M E,VAN IERSEL D G,VAN DER GOOT A J,et al. Shear-induced inactivation of alpha-amylase in a plain shear field[J]. **Biotechnology Progress**,2004,20(4):1140-1145.
[12] XU E B,WU Z Z,LONG J,et al. Effect of thermostable α-amylase addition on the physicochemical properties,free/bound phenolics and antioxidant capacities of extruded hulled and whole rice[J]. **Food and Bioprocess Technology**,2015,8(9):1958-1973.
[13] 张婷,张艺沛,何宗泽,等. 挤压膨化藜麦粉工艺优化及品质分析[J]. 食品工业科技,2019,40(18):177-184.
ZHANG T,ZHANG Y P,HE Z Z,et al. Process optimization and quality analysis of extruded quinoa flour[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2019,40(18):177-184. (in Chinese)
[14] 冯飞. 复合杂粮冲调粉的制备工艺及风味品质评价[D]. 上海:上海应用技术大学,2020.
[15] 肖悦,刘敏,杨志莹,等. 黄变对大米酸水解的影响[J]. 食品工业科技,2020,41(12):62-67.
XIAO Y,LIU M,YANG Z Y,et al. Effect of rice yellowing on sulfuric acid hydrolysis of rice[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2020,41(12):62-67. (in Chinese)
[16] LIU J G,LIU Y Q,WANG A Q,et al. Characteristics of moisture migration and volatile compounds of rice stored under various storage conditions[J]. **Journal of Cereal Science**,2021,102:103323.
[17] BIAN S,ZHANG R X,LIU Q,et al. Effects of the addition of thermostable α-amylase on the physicochemical and antioxidant properties of extrusion-pretreated Apios fortunei used for yellow wine fermentation[J]. **LWT–Food Science and Technology**,2022,154:112845.
[18] 郑排云. 壳聚糖与淀粉干热交联对复合物性质影响研究[D]. 天津:天津科技大学,2015.
[19] YU X T,YANG T,QI Q Q,et al. Comparison of the contents of phenolic compounds including flavonoids and antioxidant activity of rice(*Oryza sativa*) and Chinese wild rice(*Zizania latifolia*)[J]. **Food Chemistry**,2021,344:128600.
[20] 李静,焦雪,华泽田,等. 20 种黑米的总酚含量与抗氧化活性[J]. 食品工业科技,2017,38(20):25-29.
LI J,JIAO X,HUA Z T,et al. Total phenolic contents of 20 varieties of black rice and antioxidant activities[J]. **Science and Technology of Food Industry**,2017,38(20):25-29. (in Chinese)
[21] 高秀印,李金金,肖婷,等. 苗药透骨香的抗氧化活性研究及总黄酮、总酚酸的含量测定[J]. 广州化工,2021,49(23):93-96.
GAO X Y,LI J J,XIAO T,et al. Study on antioxidant activity of Miao nationality herbal medicine *Gaultheria yunnanensis* and determination of total flavones and phenolic acid[J]. **Guangzhou Chemical Industry**,2021,49(23):93-96. (in Chinese)
[22] TI H H,LI Q,ZHANG R F,et al. Free and bound phenolic profiles and antioxidant activity of milled fractions of different indica rice varieties cultivated in Southern China[J]. **Food Chemistry**,2014,159:166-174.
[23] YU C T,ZHU L,ZHANG H,et al. Effect of cooking pressure on phenolic compounds,gamma-aminobutyric acid,antioxidant activity and volatile compounds of brown rice[J]. **Journal of Cereal Science**,2021,97:103127.
[24] GE X Z,JING L Z,ZHAO K,et al. The phenolic compounds profile,quantitative analysis and antioxidant activity of four naked barley grains with different color[J]. **Food Chemistry**,2021,335:127655.
[25] CAI H Y,ZHANG Q,SHEN L Z,et al. Phenolic profile and antioxidant activity of Chinese rice wine fermented with different rice materials and starters[J]. **LWT–Food Science and Technology**,2019,111:226-234.
[26] ZHAO S N,JIAO A Q,YANG Y Y,et al. Modification of physicochemical properties and degradation of barley flour upon enzymatic extrusion[J]. **Food Bioscience**,2022,45:101243.
[27] XU E B,WU Z Z,PAN X W,et al. Effect of enzymatic (thermostable α-amylase) treatment on the physicochemical and antioxidant properties of extruded rice incorporated with soybean flour[J]. **Food Chemistry**,2016,197(A):114-123.
[28] HUANG R H,HUANG K,GUAN X,et al. Effect of defatting and extruding treatment on the physicochemical and storage properties of quinoa(*Chenopodium quinoa* Wild) flour[J]. **LWT–Food Science and Technology**,2021,147:111612.
[29] 曾子聪. 挤压加工对糙米多酚及其抗氧化性影响的研究[D]. 南昌:南昌大学,2019.